Ueber

Mono- und Diheptylsubstituirte Acetessigäther

und deren

Spaltungsprodukte.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

FRIEDRICH JOURDAN

aus Mainz.

MAINZ

Buchdruckerei von FLORIAN KUPFERBERG.

1879.

45

Ueber

Mono- und Diheptylsubstituirte Acetessigäther

und deren

Spaltungsprodukte.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

FRIEDRICH JOURDAN

aus Mainz.

MAINZ

Buchdruckerei von FLORIAN KUPFERBERG.

1879.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0037

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. ***J. Wislicenus*** zu Würzburg unternommen.

Die Untersuchung der Salze der Heptylessigsäure, sowie die Darstellung und Spaltung des Diheptylacetessigäthers wurden im Strassburger Universitätslaboratorium zu Ende geführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herren Professor Dr. ***J. Wislicenus*** und Professor Dr. ***R. Fittig*** spreche ich für freundliche Unterstützung durch Rath und That hiermit meinen herzlichsten Dank aus.

Ueber Mono- und Diheptylsubstituirte Acetessigäther und deren Spaltungsprodukte.

Mit dem Jahre 1863 begannen Geuther[1] und wenige Jahre später Frankland und Duppa[2], unabhängig von jenem, mit der Veröffentlichung einer Reihe ebenso wichtiger als interessanter Untersuchungen, deren Gegenstand das Studium derjenigen Produkte umfasste, welche sich bei successiver Einwirkung von Alkalimetallen und der Halogenverbindungen von Alkoholradikalen oder auch des Alkalimetalles für sich, auf die Ester ein- und mehrbasiger Säuren bilden.

Von diesen Estern war es nun vorzugsweise wieder der Aethyläther der Essigsäure, der, genannter Reaction unterworfen, durch sein interessantes Verhalten in Hinsicht der Bildung eines Körpers, welcher ganz merkwürdige Eigenschaften zu besitzen schien, die Aufmerksamkeit vieler anderer Chemiker auf sich lenkte.

Vor Allem ist es Wislicenus, der durch seine »Acetessigäthersynthesen«[3] in das damals dunkle Gebiet dieser Reactionen, welches von den verschiedensten Seiten

1 Jahresber. f. Chem. u. s. f. 1863_{323}. Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 2_{387}, $4_{241\ u.\ 570}$. Jahresber. f. Chem. u. s. f. 1865_{302}, 1868_{511}.

2 Annalen d. Ch. 135_{217}; 138_{204}; 138_{328}. Jahresber. f. Chem. 1865.

3 Annalen der Chemie 186_{161}.

studirt und vielfach als Basis zu theoretischen Speculationen benutzt worden war, zuerst die richtige Klarheit über die Vorgänge brachte, welche bei Einwirkung jener Körper auf einander stattfanden.

Frankland und Duppa verwendeten bei ihren Synthesen immer das rohe Einwirkungsprodukt von Natrium auf Essigäther. Geuther zwar ging schon von dem reinen Natriumderivat des Acetylessigsäureäthyläthers (kurz Acetessigäther) aus, stellte dasselbe aber erst durch mühsames Umkrystallisiren aus dem rohen Reactionsprodukt von Natrium und Essigäther dar. Erst Wislicenus gibt in seiner bereits oben genannten Arbeit den Weg an, in praktischer Weise, auf Grundlage des reinen Acetessigäthers reine organische Verbindungen aufzubauen.

Ganz reiner Acetessigäther mit Benzol verdünnt, löst beim Zusammenbringen mit Natriummetall, das in erbsengrosse Stückchen zerschnitten ist, unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff, so viel von dem Metalle auf, bis nahezu ein Wasserstoffatom des Acetessigäthermoleküles durch dieses Metall ersetzt ist und zwar gehört dieses Wasserstoffatom demjenigen Kohlenstoffatome an, welches zwischen der Carboxylgruppe und der CO Gruppe steht, entsprechend der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + Na_2 = 2\ \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2$$

Oder bringen wir Acetessigäther mit der theoretischen Menge in Alkohol gelösten Natriumäthylates zusammen,

so bildet sich unter viel glatter verlaufender Reaction derselbe Körper in theoretischer Menge neben Alkohol:

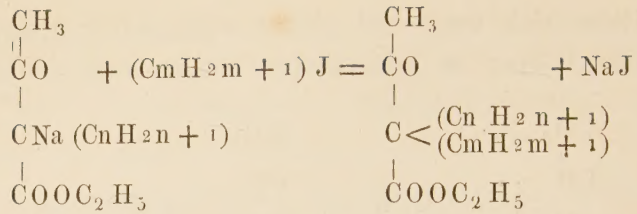
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Na\,OC_2H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + HO.C_2H_5$$

Lassen wir nun auf die in der einen oder andern Weise dargestellten Lösungen des Natriumacetessigäthers die Halogenverbindungen irgend eines organischen Radicals einwirken, so tauscht sich, wie folgendes Schema ausdrückt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + (C_nH_{2n+1})\,J = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,(C_nH_{2n+1}) \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + NaJ$$

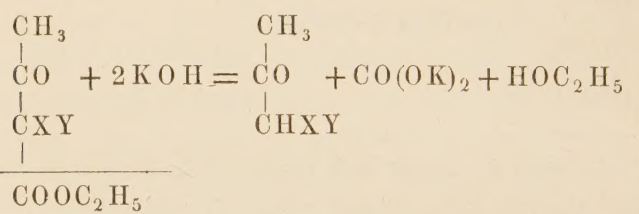
das Natriumatom gegen den organischen Rest aus, indem gleichzeitig das Halogen mit dem Natrium in Verbindung tritt; es resultirt der einfach substituirte Acetessigäther.

Ist nun aber das Wasserstoffatom in der bezeichneten CH_2 Gruppe derart ersetzt, so erlangt damit das andere noch übrige Wasserstoffatom gleichfalls die Fähigkeit, die es vordem nicht besessen, durch Natrium ersetzt werden zu können. So kann jetzt in gleicher Reaction, wie sie bei der Einführung des organischen Restes für das erste Natriumatom stattfand, an Stelle dieses zweiten wiederum ein organisches Radical eingeschoben werden, gleichgültig, ob es ein gleiches oder von jenem verschiedenes ist; es entstehen alsdann die doppelten Substitutionsprodukte des Acetessigäthers:



Diese Derivate des Acetessigäthers zeigen im Wesentlichen ganz das Verhalten des letzteren. Derjenige Zersetzungsvorgang, welchen der Acetessigäther bei der Einwirkung von Alkalien erleidet, findet in derselben Weise bei seinen Substitutionsprodukten statt.

Wie Geuther schon nachgewiesen hat, zerfällt Acetessigäther beim Behandeln mit wässerigen Alkalilösungen im Sinne der Gleichung:



in welcher X und Y die durch organische Reste ersetzbaren Wasserstoffatome bezeichnen, der Querstrich den Spaltungsort andeuten soll, in Alkohol, Kohlensäure und ein Keton, dessen Constitution durch die Natur eines oder der beiden eingetretenen Radicale gegeben ist.

Ausser dieser Spaltungsweise gibt es nun noch zwei andere Arten des Zerfalles, die sich ihrem Wesen nach wenig von einander unterscheiden, von der praktischen Seite aber betrachtet, in Hinsicht ihrer Anwendbarkeit für die Synthese einer Klasse von Säuren bedeutende Differenzen zeigen.

Die ältere Reaction, von Wislicenus zuerst gedeutet und von ihm und seinen Schülern anfänglich noch gebraucht, diente schon bei den »Synthesen von Aethern« von Frankland und Duppa zur Grundlage für den Aufbau einer ganzen Reihe von Fettsäuren. Sie wurde hervorgerufen durch Einwirkung von Natriumäthylat auf die substituirten Acetessigäther. Denn indem jene beiden Forscher auf das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Essigäther direct die Jodüre der Alkoholradicale einwirken liessen, konnte das in jenem Produkte im Ueberschuss vorhandene Natriumäthylat die Zersetzung eines beträchtlichen Theiles der gebildeten substituirten Acetessigäther bewirken. Es entstanden dadurch gleichzeitig mit anderen Produkten die Aethyläther von Fettsäuren, die sich leicht von dem Moleküle des Acetessigäthers ableiten liessen, je nach der Art und Anzahl der in dieses eingetretenen organischen Radicale.

Die dieser zunächst stehende Spaltungsweise, von Wislicenus entdeckt, verläuft gleichzeitig mit der Geuther'schen Reaction und ist es charakteristisch, dass dieselbe wie die Geuther'sche nach quantitativen Verhältnissen stattfindet. Wie folgende Gleichung zeigt, unterscheidet sie sich von der Geuther'schen Spaltungsweise durch den Ort der Spaltung im Acetessigäthermoleküle:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,HOK = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOK \\ \\ CHXY \\ | \\ COOK \end{array} + C_2H_5.OH$$

Wir erhalten diesmal neben Alkohol, Essigsäure und eine Fettsäure, deren Zusammensetzung bedingt ist von den in den Acetessigäther eingetretenen organischen Resten.

Es ist nun noch eine Eigenschaft des Acetessigäthers und seiner Derivate zu erwähnen, welche von besonderer Wichtigkeit ist für die Gewinnung seiner Spaltungsprodukte; nämlich die Abhängigkeit des Verlaufs dieser beiden neben einander einhergehenden Spaltungen von der grösseren oder geringeren Concentration der zur Verseifung verwendeten Kalilösung, wonach ein und dieselbe Menge des zur Spaltung gelangenden Acetessigäthers bei Einwirkung von relativ verdünnterem Kali immer zum grösseren Theile in Kohlensäure und Keton, in kleinerem Masse in Essigsäure und Fettsäure zerfällt, bei Einwirkung concentrirterer Kalilösung hingegen der umgekehrte Fall eintritt. Somit ist es uns ganz in die Hand gegeben, das eine oder andere Produkt in vorwiegender Menge zu erhalten. Ja es kann sogar, wie es die Erfahrung in einigen Fällen schon bestätigt hat, die Concentration der Kalilösung so gewählt werden, dass nur eine der beiden Spaltungen allein oder doch nahezu allein stattfindet.

Wie wir bis dahin gesehen haben, ist uns durch das allgemeine Verhalten der Substitutionsprodukte des Acetessigäthers ein bequemer Weg eröffnet, einmal zur Darstellung verschiedener homologer Reihen von Fettsäuren, andererseits erhalten wir Ketone, deren Zusammensetzung sich wie die der Säuren ableitet.

Normale Säuren und Ketone entstehen nur aus solchen Acetessigäthern, die ein einziges Wasserstoffatom und zwar durch das Radical eines normal-primären Alkohols ersetzt haben. Führen wir zwei gleiche oder verschiedene Alkoholradicale ein, so erhalten wir beim Verseifen Isomere der normalen Fettsäuren, die man ihrer Constitution nach als Essigsäuren auffassen

könnte, in welchen zwei mit dem Kohlenstoff direct verbundene Wasserstoffatome durch organische Radicale vertreten sind.

Die Zahl der bisher dargestellten substituirten Acetessigäther und der daraus erhaltenen Säuren und Ketone, beginnt, wie schon weiter oben angegeben, mit den Untersuchungen von Geuther und Frankland und Duppa.

Durch successive Einwirkung von Natrium und der Jodverbindungen von Alkoholradicalen, welche der homologen Reihe ($C_n H_{2n+1}$) J angehören, auf Essigäther und Verseifen der erhaltenen Produkte, stellten jene Forscher viele Homologen der Essigsäure bis zu den Isomeren der Capronsäure hinauf, sowie mehrere der in ähnlicher Weise sich bildenden Methylketone dar. Später wurden diese Synthesen von Wislicenus und seinen Schülern mit Anwendung reinen Ausgangsmaterials wiederholt und bestätigt und durch Verbesserung der Ausführungsweise, sowie Hereinziehung neuerer praktischerer Methoden, denselben eine bedeutende Erweiterung verschafft.

Von den seither bekannten höheren Homologen des Acetessigäthers wies keines der eingeführten Alkoholreste eine einigermassen bedeutende Molekulargrösse auf und es lag die Frage nahe, wie es sich mit dem Einschieben von ungleich höheratomigen Gruppen verhalten werde, insbesondere bezüglich der mehr oder minder grossen Reactionsfähigkeit der Halogenverbindungen dieser Atomkomplexe auf die Natriumderivate des Acetessigäthers selbst, sowie dessen Substitutionsprodukte. Ferner war zu erforschen, ob die hochmolekularen Substitutionsprodukte des Acetessigäthers, welche in der angegebenen Weise zu erhalten wären, sich noch verhältnissmässig leicht durch Kalihydrat spalten lassen und welche der beiden Spaltungen hierbei die am meisten vorherrschende ist.

Zur Untersuchung dieser Reactionen unternahm ich auf Wunsch von Herrn Professor Wislicenus das Radical des normalprimären Heptylalkoholes einmal und zweimal in das Acetessigäthermolekül einzuführen und die daraus resultirenden Körper den Mono- und Diheptylacetessigäther nach dem weiter oben erwähnten Verfahren der Spaltung mit Kalihydrat zu unterziehen. Die Produkte dieser Spaltung, Ketone und Säuren, waren sodann eingehender zu untersuchen.

Zum Ausgangsmaterial dieser Synthesen war in ganz vorzüglicher Weise der leicht zugängliche Aldehyd des Heptylalkohols, das Oenanthol geeignet. Letzteres war durch nascirenden Wasserstoff in Heptylalkohol und dieser hierauf nach einer der bekannten Methoden in das Jodür überzuführen. Alsdann sollte nach der schon früher beschriebenen Weise die Umsetzung dieser Halogenverbindung mit Natriumacetessigäther erfolgen, deren Produkt Monoheptylacetessigäther ist. Der Diheptylacetessigäther würde dann durch Einwirkung von Heptyljodür auf das Natriumderivat des Heptylacetessigäthers gebildet werden.

Ueberblicken wir noch kurz die Verbindungen, welche sich durch Zerfall dieser beiden Substitutionsprodukte ergeben müssten. Aus Heptylacetessigäther würden wir erhalten im Sinne der Spaltung in Kohlensäure und Keton:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH(C_7H_{15}) \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_7H_{15} \end{array} + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

neben Kohlensäure und Alkohol das normale Methyl-Octylketon.

Dasselbe ist bisher nicht bekannt. Seiner Constitution nach steht es zunächst dem Methyl-Nonylketon, welches enthalten ist im ätherischen Oele der Ruta graveolens.

Die andere Spaltung des Esters sollte nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH(C_7H_{15}) \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOK \\ \\ C_7H_{15} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOK \end{array} + C_2H_5OH$$

neben Alkohol und Essigsäure, die normale Nonylsäure ergeben.

Säuren mit neun Kohlenstoffatomen, welche die chemische Structur dieser Fettsäure höchstwahrscheinlich besitzen, sind bis jetzt bereits auf die verschiedenste Weise erhalten worden. Die ersten Angaben darüber stammen von Redtenbacher[1]. Er stellte sie durch Oxydation der Oelsäure und Choloidinsäure mit Salpetersäure dar und bezeichnete sie als Pelargonsäure aus dem Grunde, weil Pless gleichzeitig mit Redtenbacher aus dem Kraut von Pelargonium roseum durch Destillation mit Wasser ein saures Destillat erhalten hatte, in welchem, auf Grund der Analyse eines daraus dargestellten Silbersalzes, eine Fettsäure mit neun Kohlenstoffatomen erkannt wurde, die letzterer mit der von ihm gewonnenen identifizirte.

Späterhin erhielten Gerhardt[2] und Cahours[3] durch Oxydation des Rautenöls gleichfalls eine Fettsäure mit

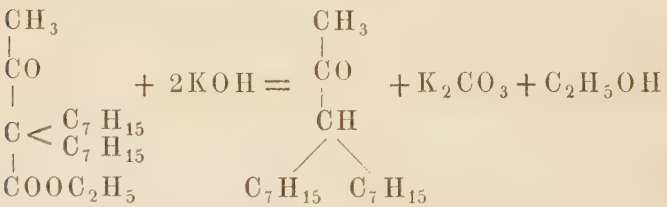
1 Annalen der Chemie 59_{52}.
2 Annalen der Chemie 67_{245}.
3 Annalen der Chemie 80_{290}; Jahresber. f. Chem. u. s. f. 1850_{401}.

neun Kohlenstoffatomen und einige Zeit darauf sind dann die Angaben dieser Chemiker von Giesecke[1] durch Wiederholung ihrer Versuche im Wesentlichen bestätigt worden. Die genannten Forscher bezeichnen diese von ihnen erhaltene Säure ebenfalls als Pelargonsäure. Erst durch die ausführliche Arbeit von Zincke und Franchimont »über Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleumöles«[2] wurde insoweit Klarheit gebracht über die Existenz dieser nach den Angaben der betreffenden Chemiker verschiedenen Säuren, als es sich herausstellte, dass die Differenz in den Eigenschaften dieser Säuren und ihrer Derivate von der mehr oder minder grossen Reinheit derselben bedingt war.

Die Vergleichung der von Zincke und Franchimont dargestellten Säure und deren Salze mit den von mir erhaltenen Verbindungen, soll an bezüglicher Stelle geschehen.

Es erübrigt somit noch die Verseifungsprodukte des Diheptylacetessigäthers zu skizziren.

Die Geuther'sche Spaltungsweise

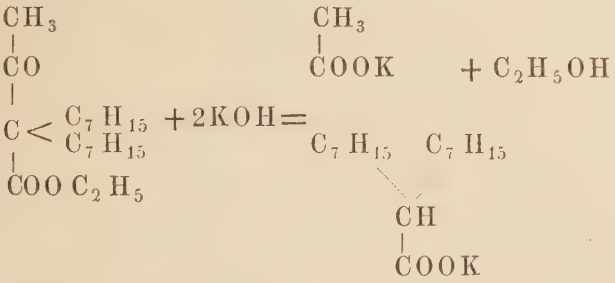


lieferte diesmal wieder unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Alkohol ein Methylketon, in welchem mit der CO Gruppe verbunden ein organischer Rest sich befindet, der von einem secundären Alkohol mit fünfzehn Kohlenstoffatomen abzuleiten ist.

[1] Zeitschr. f. Ch. 1870_{428}.

[2] Annalen der Chemie 164_{333}.

Die zweite Spaltung schliesslich führte dann, zu Folge der Gleichung



mit zugleich stattfindender Alkohol- und Essigsäurebildung, zur Entstehung einer Fettsäure, die mit der Palmitinsäure gleich zusammengesetzt und damit identisch oder isomer wäre.

Gewinnung des Oenanthols.

Angaben über die Darstellung des Oenanthols aus Ricinusöl geben schon Bussy[1] und Delffs[2]. Eine bedeutend verbesserte Methode liegt uns in neuerer Zeit von E. Erlenmeyer und O. Siegel[3] vor.

Das Verfahren, welches sämmtliche Forscher einschlugen, war der Hauptsache nach immer darin begründet, dass Ricinusöl unter gewöhnlichem Luftdrucke der Destillation unterworfen wird. In dem Destillate befindet sich alsdann, mit anderen Produkten verunreinigt, das Oenanthol. Man führt dieses nun in seine Verbindung mit saurem Natriumsulfit über durch Schütteln des Destillates mit einer concentrirten Lösung desselben. Schliesslich wird die Verbindung durch starkes Pressen oder Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, mit der nöthigen Menge Sodalösung zersetzt und der abgeschiedene Heptylaldehyd mit Wasserdämpfen destillirt. Das auf solche Weise gewonnene Oenanthol ist nach dem Entwässern und darauf folgender Rectification als rein anzusehen.

Während ich nun beschäftigt war nach diesem Verfahren das Aldehyd zu gewinnen, erschien in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft eine Mittheilung von Krafft[4] »über die trockene Destillation des Ricinusöles

1 Annalen der Chemie 60_{246}.
2 Jahrsber. d. ch. Gesellsch. 1860_{320}.
3 Annalen der Chemie 176_{341}.
4 1877_{2034}.

im luftverdünnten Raume,« in welcher u. a. eine wesentlich vereinfachte, wie auch eine grössere Ausbeute versprechende Darstellungsweise angegeben wird. Ein erfolgreicher Vorversuch bestimmte mich grössere Quantitäten des Aldehydes nach den betreffenden Angaben darzustellen. Ich erhielt nach diesem Verfahren aus 5 Kilogr. Ricinusöl 600 gr. reines bei 154° siedendes Oenanthol.

Heptylalkohol.

Bouis und Carlet[1] waren die ersten, welche, behufs Gewinnung dieses Alkohols, Oenanthol mit Zink und Essigsäure unter Druck behandelten. Sie erhielten so ein Heptylacetat, das bei 181° und daraus einen Heptylalkohol, der bei 165° sieden soll. Mit den neueren Angaben von Grimshaw und Schorlemmer und Gross verglichen, kann dies, wenn hier kein Irrthum vorliegt, unmöglich der normale Alkohol gewesen sein.

Grimshaw und Schorlemmer[2] verfuhren in der Art, dass sie Oenanthol mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure behandelten. Eine viel bessere Ausbeute erzielte letzterer von Beiden, als er das Oenanthol, in starker Essigsäure gelöst, der Einwirkung des Natriumamalgams aussetzte[3].

Charles J. Gross gibt in seiner Abhandlung »über den normalprimären Heptylalkohol und einige seiner Derivate« hierüber genauen Bericht[4]. Er löst das Oenanthol in der zehnfachen Menge Essigsäure von 65 Procent Gehalt und setzt dazu allmälig während 10 Tagen einpro-

1 Annalen der Chemie 124_{352}.
2 Annalen der Chemie 170_{149}.
3 Annalen der Chemie 177_{303}.
4 Annalen der Chemie 189_{2}.

centiges Natriumamalgam, bis auf 3 Theile des Aldehydes 2 Theile Natrium verbraucht sind. Die ausgeschiedene ölige Schicht wird abgehoben und die wässerige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei sich eine weitere Menge des Alkohols abscheidet. Der in Lösung enthaltene wird durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Der rohe Alkohol wird alsdann mit verdünnter Kalilauge gekocht, um vorhandenes Acetat zu zersetzen und nach dem Trocknen über Pottasche fractionirt.

In dieser Weise gelang es nicht leicht das Aldehyd in den Alkohol zu verwandeln; denn in dem Masse als Natriumacetat in Lösung geht, scheidet sich das Oenanthol grossentheils wieder mit dem gebildeten Alkohol auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und entzieht sich derart der Einwirkung des Natriumamalgams. Wenn auch das abgeschiedene Oel wieder in neuen Mengen Essigsäure gelöst und der gleichen Behandlungsweise unterworfen wurde, so führte dies doch nur äusserst langsam zum Ziele. Ich versuchte desshalb diese Operation auf raschere Weise zu Ende zu führen.

Zu einem Gemische von 2 Theilen Oenanthol und 1 Theil Eisessigsäure, — dem noch eine geringe Menge 50procentiger Essigsäure zugegeben war — das eine absolut klare und somit sehr concentrirte Lösung von Oenanthol darstellt, setzte ich nach und nach zweiprocentiges Natriumamalgam hinzu. Das Eintragen desselben kann beliebig schnell geschehen, nur muss dafür gesorgt sein, dass das Gefäss, in welchem die Reduction vorgenommen wird, genügende Abkühlung erfährt. Zwar scheidet sich alsbald aus dem Gemische Natriumacetat aus, das auf die Oberfläche des Amalgams sinkt und in der Folge auch die Reactionsmasse verdickt. Dieser für

die Reduction nachtheilige Einfluss lässt sich leicht dadurch beseitigen, dass man die Kühlung kurze Zeit unterlässt und dabei gut umschüttelt. Die sogleich hervorgerufene Erwärmung bewerkstelligt alsdann die Auflösung des Natriumacetats, das beim Erkalten der Flüssigkeit allerdings wieder ausfällt, jedoch ohne die Flüssigkeit zu verdicken. Ausserdem erwies sich zeitweises Zufügen kleiner Quantitäten Eisessigsäure zu der Reactionsmasse als geboten, um den noch nicht reducirten Theil des Oenanthols in Lösung zu erhalten. Ist etwa der dritte Theil des von Gross angegebenen Quantums an Natrium verbraucht, so wird die Operation unterbrochen und das durch Zusatz von Wasser und Neutralisation mit kohlensaurem Natrium aus der Reactionsmasse abgeschiedene Oel, genau wie das reine Oenanthol noch zwei Mal der gleichen Behandlungsweise unterzogen.

Das so erhaltene Produkt, hauptsächlich aus einem Gemisch von Heptylalkohol mit dem Acetat desselben bestehend, wurde hierauf behufs Zersetzung des letzteren mit Kalilösung gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der sich abscheidende Alkohol über Kaliumcarbonat entwässert.

Bei der Destillation einer Probe des rohen Alkohols unter gewöhnlichem Drucke, zeigte es sich, dass derselbe Körper enthielt, die dabei eine Zersetzung in brenzliche Produkte erlitten, wodurch das Destillat nicht unbeträchtlich verunreinigt wurde.

Anders gestaltete sich die Sache, als der rohe Alkohol unter stark vermindertem Drucke (90—100^{mm}) destillirt wurde. Es ging alsdann die Hauptmenge des Alkohols bei wenig wechselnder Temperatur über, und erst wenn diese plötzlich stieg, wurde die Destillation abgeschlossen.

Das vollkommen farblose Destillat lieferte bei der Rectification unter gewöhnlichem Drucke, wobei nur ein unwesentlicher Rückstand hinterblieb, ein zwischen 170—180° übergehendes Produkt, das sich zur weiteren Verwendung als genügend rein erwies.

1100 gr. Oenanthol ergaben, während 5 Tagen reducirt 660 gr. Heptylalkohol von 170—180° Siedepunkt (entsprechend 60 Procent der theoretischen Menge. Charles J. Gross erhielt 40 Procent des Alkohols vom gleichen Siedepunkt.)

Darstellung des Heptyljodürs.

Dasselbe ist zuerst von Charles J. Gross durch Erhitzen des Alkohols mit Jodwasserstoff erhalten worden[1]. Zur Darstellung grösserer Mengen des Jodürs aus dem Alkohol war das von Möslinger für die Darstellung von Octyljodür eingeschlagene Verfahren[2] vorzüglich geeignet.

Der in das Jodid überzuführende Alkohol wurde zu gleichen Portionen in drei Gefässe, am besten Retorten, vertheilt und diese derart mit einander verbunden aufgestellt, dass beim Durchleiten des Jodwasserstoffgases durch dieselben einem etwaigen Zurücksteigen des Alkohols vorgebeugt war. Dieses Gas wurde in einer Retorte durch Einwirkung von Jod und amorphem Phosphor auf concentrirte Jodwasserstoffsäure erzeugt und in langsamem Strome in den gut gekühlten Alkohol eingeleitet.

Hat der Gasstrom die erste Portion des Alkohols vollkommen mit Jodwasserstoff gesättigt, so erhitzt man dieselbe etwa 4 bis 5 Stunden im Wasserbade auf 100°, um die Umwandlung zu vollenden. Dabei ist das Durchleiten von

[1] Annalen der Chemie 189_4.
[2] Annalen der Chemie 185_{55}.

Jodwasserstoffgas durch den gesättigten Alkohol nicht zu unterbrechen. Es sättigt sich nun eine zweite Portion des Alkohols, welche sich in der nächstfolgenden Retorte befindet, ebenfalls mit dem Gas. Diese Portion erfährt alsdann dieselbe Behandlung wie die erste. Absorbirt schliesslich der in der letzten Retorte enthaltene Alkohol kein Gas mehr, so hat die Umwandlung der ersten Portion in das Jodür gewöhnlich ihr Ende erreicht. Die erste Retorte wird nun entfernt und die ihr zunächst befindliche mit dem Apparat verbunden, in welchem die Entbindung des Jodwasserstoffgases stattfindet. Zugleich kann mit der letzten Retorte wieder ein Gefäss verbunden werden, welches eine neue Quantität des Alkohols enthält, worauf die gleiche Operation zu wiederholen ist u. s. f. Das so erhaltene rohe Jodür wird mit Wasser versetzt, durch Zusatz von Kalilauge von Säure befreit und entfärbt, alsdann über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. So erhält man das Jodür als eine schwere, schwach gefärbte, aber nach einiger Zeit nachdunkelnde Flüssigkeit, welche von 200—205° vollständig übergeht (Siedep. des reinen Jodürs 201°) und zu weiterer Verwendung genügende Reinheit besitzt.

Monoheptylacetessigäther

entsteht aus gleichen Molekülen Heptyljodür und Natriumacetessigäther

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + C_7H_{15}J = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,C_7H_{15} \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + NaJ$$

unter gleichzeitiger Bildung von Jodnatrium.

Diese Umsetzung kann in verschiedener Weise bewerkstelligt werden.

Man bereitet eine Lösung von Natriumacetessigäther, entweder durch directes Auflösen des Metalles in mit Benzol verdünntem Acetessigäther oder besser, wie neuerdings M. Conrad und Limpach gezeigt haben, nach der von Wislicenus zuerst angegebenen Reaction, indem man Acetessigäther mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung zusammenbringt.

Zu der in der einen oder anderen Weise dargestellten Lösung von Natriumacetessigäther wird schliesslich die theoretische Menge Jodür hinzugefügt.

Nach letzterer Methode stellte sich eine etwa 8procentige alkoholische Lösung von Natriumäthylat dar und fügte nach dem Erkalten derselben die dem Natrium entsprechende Quantität Acetessigäther hinzu, worauf das Gemisch wegen eingetretener Erwärmung gut gekühlt wurde. Beim Zusatz der theoretischen Menge Jodür zu

der alkoholischen Lösung des Natriumacetessigäthers war keine äusserlich besonders hervortretende Reaction zu bemerken. Die Reactionsmasse wurde hierauf im Wasserbade so lange auf 100° erwärmt, bis ein derselben entnommener Tropfen angefeuchtetes Curcumapapier nicht mehr bräunte. In 6 Stunden war die Umsetzung unter reichlicher Ausscheidung von Jodnatrium beendet. Jetzt wurde der in der Reactionsmasse vorhandene Alkohol mit Hülfe eines Salzbades möglichst entfernt und die hinterbleibende ölige Flüssigkeit, aus welcher sich noch weitere Mengen von Jodnatrium ausgeschieden hatten, mit soviel Wasser versetzt, bis eben alles Jodnatrium in Lösung gegangen war. Es bildeten sich sogleich zwei Schichten, von welchen die obere, abgehoben und mit wenig Wasser gewaschen, nach dem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat, der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Abgesehen von einer geringen Menge Alkohol, die im Anfange der Destillation überging, vertheilten sich die verschiedenen Fractionen in folgender Weise:

Das von 170—190° Uebergegangene bestand im Wesentlichen aus Acetessigäther; die Fraction 190—210° war unverändert gebliebenes Jodür. Die Hauptmenge destillirte von 250—280° und im Fractionskolben blieb nur ein geringer Theil zurück, der aus braunen Schmieren bestand.

Durch wiederholte Rectification der letzten Fraction wurde der reine Heptylacetessigäther als ein farbloses, bei 271—273° (uncorr.) unzersetzt siedendes Oel erhalten. Dasselbe besitzt einen schwachen Geruch und erstarrt in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz noch nicht. Bei 17,7° ist sein spec. Gewicht mit Wasser von derselben Temperatur verglichen 0,9324.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,2235 gr. des Esters 0,5592 gr. Kohlensäure und 0,2159 gr. Wasser. Die daraus berechneten Zahlen für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entsprechen vollkommen der Formel

$$CH_3 - CO - CHC_7H_{15} - COOC_2H_5$$

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_3$	Gefunden
C	68,42	68,24
H	10,52	10,73
O	21,06	—
	100,00	

Spaltung des Heptylacetessigäthers in Kohlensäure und Keton: Methyl-Octylketon.

Um vorwiegend diejenigen Produkte zu erhalten, welche nach dieser Spaltungsweise gebildet werden, wurde Heptylacetessigäther in einem Glaskolben mit einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung von Kalihydrat, welche die doppelte theoretische Menge Aetzkali enthielt, zusammengebracht und das Gemisch während sechs Stunden am Rückflusskühler mit Hülfe eines Wasserbades im Sieden erhalten. Hierauf wurde der Kühler umgedreht und der Alkohol durch Destillation, zuletzt mit Wasserdämpfen entfernt. In dem Kolben blieb eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit zurück, von welchen die obere aus dem gebildeten Keton bestand, die untere wässerige neben freiem Aetzkali nicht unbeträchtliche Mengen von heptylessigsaurem und essigsaurem Kalium enthielt. Diese Salze sind die Produkte der anderen Spaltungsweise, welche gleichzeitig mit der obigen verläuft.

Das Keton wurde nun abgehoben und der noch in Lösung befindliche Theil desselben mit alkoholfreiem Aether extrahirt.

Das beim Abdestilliren des Alkohols von dem oben erhaltenen Reactionsprodukte mit übergegangene Keton wurde durch Zusatz von Wasser von jenem getrennt und mit dem bereits erhaltenen vereinigt.

Ueber Kaliumcarbonat getrocknet und rectificirt, zeigt das Methyloctylketon einen bei 214—215° (uncorr.) liegenden Siedepunkt, der aber leicht durch Spuren von Feuchtigkeit, welche dem Keton hartnäckig anhaften, um mehrere Grade herabgedrückt werden kann.

Diese Verbindung stellt in reinem Zustande eine wasserhelle, leichtbewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, die einen angenehmen, an Erdbeeren erinnernden Geruch besitzt. Das spec. Gewicht derselben ist bei 17,7° verglichen mit Wasser von der gleichen Temperatur, 0,8294.

In einer Mischung von Schnee und Kochsalz erstarrt das Keton zu einem Aggregate büschelartig vereinigter Federn von deutlich krystallinischem Gepräge.

Beim Schütteln des Ketons mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium scheidet sich in kurzer Zeit die Verbindung als weisses krystallinisches Salz ab.

Die Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,2270 gr. gaben 0,2627 gr. Kohlensäure und 0,0744 gr. Wasser.

Die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe stimmen gut mit den für Methyloktylketon berechneten überein. $CH_3 - CO - CH_2 - C_7H_{15} = C_{10}H_{20}O$

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	76,92	76,79
H_{20}	12,82	12,89
O	10,26	
	100,00	

Spaltung des Heptylacetessigäthers in Essigsäure und Heptylessigsäure.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Glaskolben wurden zu etwa 20 gr. Wasser 100 gr. gepulvertes Kalihydrat hinzugefügt und die Auflösung desselben mit Hülfe eines Wasserbades vollendet. Zu dieser auf 100° erhitzten und im grossen Ueberschuss vorhandenen Kalilösung wurden 50 gr. des Esters allmälig in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln hinzugefügt.

Es bildet sich dabei anfänglich eine Emulsion, welche alsbald zu einer festen Masse erstarrt, höchstwahrscheinlich in Folge der Entstehung von Kaliumheptylacetessigäther. Dieser zersetzt sich aber bald wieder unter Freiwerden von Alkohol in die Salze oben genannter Säuren.

Behufs Beendigung der Reaction wurde die Masse noch weitere sechs Stunden im Wasserbade erhitzt, alsdann die Hauptmenge des gebildeten Alkohols durch Destillation, die letzten Spuren desselben mit Wasserdämpfen entfernt und durch Ausschütteln der so erhaltenen Salzlösung mit alkoholfreiem Aether eine geringe Menge des gleichzeitig entstandenen Ketons hinweggebracht.

Die absolute Entfernung des Alkoholes aus der wässerigen Flüssigkeit, sowie die Anwendung ganz alkoholfreien Aethers zum Ausschütteln, ist bei der Extraction des

Ketons ein Haupterforderniss, widrigenfalls das Kalisalz der Heptylessigsäure, wenn nicht ganz, so doch zum grössten Theil mit in den Aether übergeht.

So vorbereitet wurde die Lösung, welche ein Gemisch der Kalisalze der Essigsäure und Heptylessigsäure enthielt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Sofort schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein etwas gelb gefärbtes, dickliches Oel ab. Die darunter befindliche wässerige Schicht blieb auch beim längeren Stehen immer etwas getrübt und gab beim Ausschütteln mit Aether[1] noch eine kleine Portion der Fettsäure, welche durch Destillation von beigemischter Essigsäure befreit wurde.

Zum Nachweis der Essigsäurebildung wurde die wässerige Lösung, die jetzt viel Kaliumsulfat enthielt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, zur Trockne gebracht und die so erhaltene Salzmasse durch Extraction mit Alkohol möglichst erschöpft.

Der zur Trockne verdampfte alkoholische Auszug wurde in wenig siedendem Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung von Silbernitrat versetzt, rasch filtrirt und langsam unter Abschluss des Lichtes erkalten lassen. Es krystallisirten die für essigsaures Silber so charakteristischen, langen, platten und biegsamen Nadeln aus, von welchen 0,0976 gr. beim Glühen 0,0630 gr. Silber hinterliessen. Der hieraus berechnete Silbergehalt stimmt sehr gut mit dem aus der Formel $C_2H_3O_2Ag$ berechneten überein.

Berechnet	Gefunden
64,67	64,55

1 Oefteres Ausziehen mit Aether wurde vermieden, um nicht den grössten Theil der Essigsäure aus der Lösung wegzunehmen.

Bei der früher geschilderten Ketongewinnung war als Nebenprodukt eine Lösung erhalten worden, welche noch bemerkenswerthe Mengen von Heptylessigsäure in Gestalt ihrer Alkalisalze enthielt. Diese wurde in der bereits schon angegebenen Weise abgeschieden und mit dem zuletzt abgehobenen Oele, welches die Hauptmenge der Heptylessigsäure ausmachte, vereinigt. Die so gesammelte Säure wurde mit wenig Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt. Anfänglich gingen wenige Tropfen einer wässerigen Flüssigkeit über, welche sich als ziemlich concentrirte Essigsäure erwies; alsbald stieg jedoch die Temperatur schnell auf 190°. Die Vorlage wurde jetzt gewechselt und bei einem Drucke von etwa 115 mm bis gegen 195° destillirt. Es war fast alles übergegangen.

Unter gewöhnlichem Drucke destillirt, zeigte es sich dass die Säure Spuren von Feuchtigkeit enthielt, die aber durch wiederholtes Fractioniren vollständig entfernt werden konnten.

So gereinigt ist die Heptylessigsäure ein vollkommen farbloses, nicht ganz leichtflüssiges Oel, von schwachem Geruche, dessen Siedepunkt unter einem Drucke von 748 mm bei 252—253° (uncorr.) liegt. Das spec. Gewicht desselben ist 0,9068 bei 17,0° gegen Wasser von derselben Temperatur.

Diese durch blosse Destillation gereinigte Säure schmilzt bei 11,0° — 11,5° und lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2561 gr. der Substanz gaben 0,6404 gr. Kohlensäure und 0,2615 gr. Wasser.

Der hiervon abgeleitete Gehalt an Kohlenstoff und

Wasserstoff in Procenten ausgedrückt, entspricht durchaus der Formel

$$C_7 H_{15} CH_2 COOH$$

	Berechnet für $C_9 H_{18} O_2$	Gefunden
C_9	68,35	68,19
H_{18}	11,39	11,34
O_2	20,26	
	100,00	

Um den Schmelzpunkt dieser Säure genau zu bestimmen, stellte ich, wie es Zincke und Franchimont angeben[1], eine kleine Menge derselben aus dem zunächst angeführten, leicht vollkommen rein zu erhaltenden Baryumsalze dar. Dasselbe wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das sich abscheidende Oel, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure, destillirt.

Der Siedepunkt war vollständig in Uebereinstimmung geblieben mit demjenigen, welchen die Säure vorher besass; nur der Schmelzpunkt hatte sich von 11°—11,5° auf 11,5°—12,0° erhöht.

Heptylessigsaures Baryum. $(C_9 H_{17} O_2)_2 Ba$.

Dieses Salz wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Barythydrats durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme und Filtration der siedenden Lösung. Aus der erkaltenden Flüssigkeit schieden sich dünne, weisse, atlasglänzende Flitter ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen und im Exiccator über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen

1 Annalen der Chemie 164_{335}.

im Luftbade auf 100° keine Gewichtsabnahme mehr zeigten.

Eine Baryumbestimmung lieferte von 0,2826 gr. des Salzes 0,1451 gr. schwefelsaures Baryum.

Die hieraus berechnete Baryummenge entspricht genau der von der Theorie verlangten.

	Berechnet für $(C_9 H_{17} O_2)_2 Ba$.	Gefunden
Ba	30,37	30,37

Heptylessigsaures Kupfer. $(C_9 H_{17} O_2)_2 Cu$.

Der durch Fällen einer Lösung von Heptylessigsäure in Ammoniak mit Kupfersulfat gewonnene, ausgewaschene blaugrüne Niederschlag wurde in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, bis sich eine schwache Trübung bemerklich machte. Beim Erkalten schied sich alsdann das Salz in Form eines krystallinischen Niederschlages ab, der mehrmals umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt von 256° annahm.

Das heptylessigsaure Kupfer löst sich ziemlich langsam in heissem Alkohol auf, wobei, wenn der Alkohol zu lange in der Wärme auf noch ungelöstes Salz einwirkt, ein Theil desselben in braune schmierige Produkte umgewandelt wird, welche wahrscheinlich aus einem Gemenge von basischen Salzen bestehen.

Eine alkoholische Lösung dieses Salzes lässt sich durch Verdunsten in der Wärme so weit concentriren, dass die Menge des Salzes die des Alkohols weit überwiegt. Bei fortgesetztem Verdampfen scheidet sich dasselbe in dunkelgrünen ölartigen Tropfen aus, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren.

0,3099 gr. des Salzes bei 100° getrocknet, büssten Nichts an Gewicht ein und lieferten beim Glühen im Platintiegel und nochmaliger Oxydation mit Salpetersäure 0,0645 gr. CuO, entsprechend einem Procentgehalt:

	Berechnet für $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$	Gefunden
Cu	16,80	16,61

Heptylessigsaures Zink $(C_9H_{17}O_2)_2Zn$

wurde durch Fällen einer Lösung von heptylessigsaurem Ammonium mit Zinkvitriol und Umkrystallisiren des erhaltenen weissen Niederschlages aus siedendem Alkohol dargestellt.

Beim langsamen Abkühlen der Lösung scheidet es sich in noch deutlich erkennbaren, farblosen Kryställchen aus. Dieselben besitzen gleichfalls kein Krystallwasser, schmelzen bei 131—132° und erstarren beim Abkühlen sofort wieder zu einer krystallinischen Masse. In heissem Alkohol ist dieses Salz viel schwerer löslich als das Kupferheptylacetat.

0,1317 gr. Salz hinterliessen vorsichtig geglüht 0,0272 gr. ZnO. Der Metallgehalt dieses Salzes berechnet sich hieraus in Procenten:

	Berechnet für $(C_9H_{17}O_2)_2Zn$	Gefunden
Zn	17,19	16,58

Nach den angeführten Eigenschaften und dem ganzen Verhalten der Heptylessigsäure und ihrer Salze muss dieselbe als vollkommen identisch angesehen werden mit der von Zincke und Franchimont aus Octylcyanür dargestellten Säure. Der Siedepunkt dieser Säure liegt bei 253

bis 254° (corr.) unter einem Drucke von 758,8^{mm}; die von mir dargestellte Heptylessigsäure siedet bei 252—253° (uncorr.), wogegen der Barometerstand (748^{mm}) ein anderer war.

Das spec. Gewicht der Nonylsäure ist 0,9065 bei 17,5°, das der Heptylessigsäure 0,9068 bei 17,0°.

Die Schmelzpunkte unterscheiden sich nur um einen halben Grad.

Zur Vergleichung der Salze dieser beiden Säuren habe ich nur die am meisten charakteristischen dargestellt.

Das gleichfalls in dünnen glänzenden Blättchen krystallisirende Baryumsalz von Zincke und Franchimont enthält, wie das Salz der Heptylessigsäure, kein Krystallwasser; auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben.

Der Schmelzpunkt des Zinksalzes der Nonylsäure ist dem des heptylessigsauren Zinks absolut gleich.

Abgesehen von den übrigen sich ganz ähnlichen Eigenschaften der beiden Kupfersalze, sind es höchstens ihre Schmelzpunkte, welche eine grössere Differenz (4 Grade) zeigen. Jedoch hat auch Giesecke einen um 2 Grade von den Zincke-Franchimont'schen Beobachtungen (260°) abweichenden Schmelzpunkt (258°) gefunden.

Die Identität der aus dem normalprimären Heptylalkohol dargestellten Heptylessigsäure mit der Säure, welche Zincke und Franchimont aus dem Octylcyanür erhielten, liefert uns ausserdem noch einen neuen Beitrag für die analoge Constitution des, dem Octylcyanür entsprechenden Octylalkoholes, der in Form seiner Ester im Heracleumöl enthalten ist, mit dem aus dem Oenanthol stammenden Heptylalkohol.

Diheptylacetessigäther.

Die Bildungsweise des Diheptylacetessigäthers aus Natriumheptylacetessigäther und Heptyljodür findet ganz analog dem Vorgange bei der Entstehung des einfach substituirten Acetessigäthers statt. Entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\ (C_7H_{15}) \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + Na\,OC_2H_5 =$$

$$= \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CNa\ (C_7H_{15}) \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5OH$$

führen wir zuerst an Stelle des noch ersetzbaren Wasserstoffatomes im Monoheptylacetessigäther ein Atom Natrium ein und tauschen dieses sodann durch Einwirkung von Heptyljodür wieder gegen die Heptylgruppe aus:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CNa\ (C_7H_{15}) \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_7H_{15}J = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C < \begin{matrix} C_7H_{15} \\ C_7H_{15} \end{matrix} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Na\,J$$

Bei der Darstellung dieses hochmolecularen Homologen des Acetessigäthers zeigte es sich in eclatanter Weise, dass die Einführung von Radicalen in den Acetessigäther mit steigendem Kohlenstoffgehalt derselben erschwert wird.

Wir haben schon beim Monoheptylacetessigäther beobachtet, dass die Umsetzung zwischen der Natriumverbindung des Acetessigäthers und Heptyljodür ohne jedwede nach aussen hin sich kund gebende Reaction vor sich geht, gegenüber der mit Heftigkeit verlaufenden Einwirkung von Jodverbindungen der Alkoholradicale mit weniger Kohlenstoffatomen auf Natriumacetessigäther. Noch bei weitem träger ist aber der Verlauf der Umsetzung, welcher zwischen Natriumheptylacetessigäther und Heptyljodür stattfindet. Die Bereitung des Diheptylacetessigäthers muss desshalb unter Beobachtung einiger Vorsichtsmassregeln geschehen, um die Bildung leicht entstehender Nebenprodukte möglichst zu verhüten.

In die erkaltete Lösung von Natriumäthylat, dargestellt durch Auflösen der auf Heptylacetessigäther berechneten Menge Natriummetall in vollkommen absolutem Alkohol, wird die entsprechende Menge Heptylacetessigäther hinzugefügt, wobei einer Temperaturerhöhung durch Kühlung des Gefässes vorzubeugen ist. Alsdann setzt man das Jodür in etwas überschüssiger Menge zu dem so gebildeten Natriumderivat des Heptylacetessigäthers. Die Reactionsmasse wird dann am Rückflusskühler in einem Salzbade so lange im Sieden erhalten, bis dieselbe nur noch schwach alkalisch reagirt. Dies tritt gewöhnlich erst im Verlaufe von 2 Tagen ein, während dessen man vor Allem darauf sehen muss, dass die Reactionsmasse keine Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen im Stande ist. Man erreicht dies leicht, wenn das offene Kühler-

ende mit einem Rohre verbunden wird, das mit Aetzkalistücken gefüllt ist.

Verwendet man keinen absoluten Alkohol und trifft man diese Einrichtung nicht, so kann leicht der Fall eintreten, dass fast nur die Verseifungsprodukte des Mono- und Diheptylacetessigäthers entstehen.

Nach beendeter Reaction, welche mit reichlicher Ausscheidung von Jodnatrium verbunden ist, wurde der Alkohol im Salzbade abdestillirt und die zurückbleibende Masse mit soviel Wasser versetzt, bis alles Jodnatrium in Lösung gegangen war. Es schied sich alsdann auf der Oberfläche der wässerigen Lösung ein schwach gefärbtes Oel ab, aus welchem, nachdem es mit wenig Wasser gewaschen und über geglühtem Kaliumcarbonat entwässert worden, durch vielfach wiederholtes Fractioniren folgende Destillate erhalten wurden.

Diejenigen, welche unterhalb 210° übergingen, bestanden aus Alkohol und Heptyljodür.

Das von 210—225° Destillirende wurde am Geruche als Methyloctylketon erkannt und um den sicheren Beweis dafür zu haben mit einer Lösung von Natriumsulfit geschüttelt. In kurzer Zeit schied sich eine weisse krystallinische Verbindung in solcher Menge aus, dass sie die ganze Flüssigkeit zum Erstarren brachte. Zur Entfernung einer kleinen Menge beigemengten Jodürs wurde dieselbe mit Aether gewaschen und hierauf mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Das sich abscheidende und getrocknete Oel zeigte genau den für Methyl-Octylketon bestimmten Siedepunkt.

Ueber 225° nahmen die Fractionen an Quantität stetig ab bis zu einer Temperatur von 290°, worauf wieder ein Wachsen derselben begann. Die relativ geringen

Mengen dieser Fractionen erwiesen sich als im Wesentlichen aus Gemischen von Keton mit Heptylacetessigäther oder auch nur aus letzterem bestehend.

Die über 290° liegenden Destillate liessen sich eintheilen: in 2 Hauptportionen, von 300—320° und 329 bis 340°. Von diesen bestand die letztere der Quantität nach aus dem Doppelten der vorhergehenden Fraction.

Durch fortgesetztes Fractioniren mit immer enger gezogenen Grenzen, zerfiel das von 300—320° Uebergegangene in folgende Partien:

Von	300	—303,0° :	0,7 gr.
„	303	—306,0° :	1,0 gr.
„	306	—308,5° :	1,5 gr.
„	308,5	—311,0° :	14,3 gr.
„	311	—315,0° :	0,7 gr.
„	315	—320,0° :	wenige Tropfen.

Die Elementaranalyse der bei 308,5—311,0° übergehenden Fraction ergab aus 0,2207 gr. 0,6122 gr. Kohlensäure und 0,2487 gr. Wasser. In Procenten ausgedrückt, ein Gehalt von 75,65 Kohlenstoff und 12,52 Wasserstoff.

Grösster Wahrscheinlichkeit nach konnte aber ein Körper mit so hoch liegendem Siedepunkt nur der Diheptylacetessigäther oder eines seiner Spaltungsprodukte sein. Das könnte sowohl ein Keton sein, welches ein Alkoholradical mit 15 Kohlenstoffatomen enthält oder auch der Diheptylessigsäureäthyläther (der vielleicht entstanden durch Einwirkung von Natriumäthylat auf bereits gebildeten Diheptylacetessigäther) und schliesslich, aber mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit die Diheptylessigsäure selbst.

Zunächst werden die Procentzahlen des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes dieser Körper einigen Aufschluss geben über die Natur dieser Verbindung:

	Diheptylacet-essigäther.	Methyl-Diheptyl-carbinketon.	Diheptyl-essigsäure.	Diheptylessigsäure-äthyläther	Gefundener Werth.
C	73,62	80,36	75,00	76,05	75,65
H	11,65	13,38	12,50	12,67	12,52

Dem gefundenen Werthe entspricht am Besten der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Aethyläthers der Diheptylessigsäure. Die Gegenwart desselben mussten aber dessen Verseifungsprodukte bestätigen. Zu diesem Zwecke wurde der Ester mit einem Ueberschuss von starker wässeriger Kalilösung mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, alsdann der Kühler umgedreht und destillirt. Das anfänglich Uebergehende musste den Alkohol enthalten. Es wurde desshalb mit festem kohlensaurem Kalium versetzt, die sich abscheidende oben auf schwimmende Schicht abgehoben und über geglühter Pottasche stehen gelassen. Bei der Destillation ging die geistig riechende Flüssigkeit vollständig bei 78—79° über. Zum Ueberfluss prüfte ich das Destillat noch, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch die Jodoformreaction auf ihre Identität mit Aethylalkohol.

Der Verseifungsrückstand selbst wurde mit so viel Wasser versetzt, dass klare Lösung eintrat und alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sofort schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein etwas dickliches Oel ab, das bald darauf krystallinisch erstarrte. Mit Wasser gewaschen und wiederholt zwischen Fliesspapier gepresst, erschien der Körper fasst weiss und hatte

eine dem Paraffin ähnliche Beschaffenheit. Er schmolz bei 26—27°.

Wir werden später bei der Spaltung des Diheptylacetessigäthers sehen, dass dieses in der That der Schmelzpunkt der Diheptylessigsäure ist.

Untersuchung der Fraction 329—340°.

Durch weiteres Ausfractioniren gelang es dieselbe, abgesehen von einem unerheblichen Rückstande, in den niedriger siedenden Ester der Diheptylessigsäure und in ein, die Hauptmenge ausmachendes Destillat von 330—334° Siedepunkt zu zerlegen. Aus dem letzteren wurde der Diheptylacetessigäther erhalten als ein Oel, das bei 331 bis 333° (uncorr.) unzersetzt siedet und dessen spec. Gewicht bei 17,5° gegen Wasser von derselben Temperatur 0,8907 ist. Bei — 18° wird es noch nicht fest, aber so dickflüssig, dass es kaum mehr fliesst. Es besitzt einen schwachen Fettgeruch, der beim Erwärmen deutlich hervortritt.

0,2258 gr. der Substanz verbrannt, ergaben 0,6113 gr. Kohlensäure und 0,2344 gr. Wasser, woraus sich ein Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt berechnen lässt, der mit dem aus der Formel

$$CH_3 - CO - CH(C_7H_{15})_2 - COOC_2H_5$$

hervorgehenden gut übereinstimmt.

	Berechnet für $C_{20}H_{39}O_3$	Gefunden
C_{20}	73,62	73,83
H_{39}	11,65	11,53
O_3	14,73	
	100,00	

Spaltung des Diheptylacetessigäthers in Kohlensäure und Keton: Methyl-Diheptylcarbinketon.

Das allgemeine Verhalten der zweifach substituirten Acetessigäther gegen Alkalilösungen, weicht von dem der einfach substituirten insofern ab, als erstere in ganz vorzüglichem Grade die Neigung besitzen, der Spaltung in die Fettsäuren zu folgen, gegenüber dem mehr umgekehrten Verhalten der letzteren, nach der Geuther'schen Spaltungsweise zu zerfallen. Es ist demgemäss geboten, bei der Verseifung des Diheptylacetessigäthers im Sinne der Spaltung in Kohlensäure und Keton eine Kalilösung von bedeutend herabgeminderter Concentration anzuwenden.

Hiernach wurde Diheptylacetessigäther in einem kupfernen Gefässe, mit der doppelten von der Theorie verlangten Quantität zwanzigprocentiger wässeriger Kalilösung während 50 Stunden am Rückflusskühler gekocht und der gebildete Alkohol mit Wasserdämpfen entfernt, wobei gleichzeitig eine kaum nennenswerthe Menge eines öligen Produktes mit überging.

Der Destillationsrückstand bestand alsdann aus zwei Schichten, von welchen die obere, ölige, abgehoben und mit dem, noch in der wässerigen Lösung enthaltenen, durch Extraction mit alkoholfreiem Aether gewonnenen Oele vereinigt wurde. Das über Chlorcalium entwässerte Oel gab kein einheitliches Produkt. Es liess sich in 4 Portionen zerlegen, von welchen die niedrigst siedende von 318—320°, die folgenden von 220—225° und 325—330° übergingen, die höchst siedende aus unangegriffenem Diheptylacetessigäther bestand.

Die beiden ersten Fractionen wurden hierauf, da sie

ihrer mässigen Quantität wegen eine weitere Zerlegung nicht gestatteten, einer nochmaligen und länger andauernden Einwirkung mehr concentrirter Kalilösung unterzogen und das gebildete Produkt in der oben angegebenen Weise wieder isolirt. Das Oel, welches nun erhalten wurde zeigte einen Siedepunkt, der sich constant bei 300—304° erhielt. Es destillirt vollkommen unzersetzt und bildet eine farblose Flüssigkeit, die in der Wärme einen angenehmen pfeffermünzartigen Geruch verbreitet. Das spec. Gewicht derselben wurde gefunden zu 0,8260 bei 17,0° gegen Wasser von gleicher Temperatur. Bei —18° ist sie noch flüssig und erstarrt selbst bei längerem Verweilen in der Kältemischung nicht.

Dieses Keton hat zwar die Eigenschaft mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium eine weisse, allem Anscheine nach krystallinische Verbindung einzugehen; jedoch findet die Vereinigung selbst bei anhaltendem Schütteln nur äusserst träge statt.

Die nicht ganz präcise Feststellung des Siedepunktes lässt sich leicht durch die hohe Temperatur und die geringe zur Verfügung gestandene Menge dieses Körpers erklären, da leicht zum Schlusse der Destillation trotz aller Vorsichtsmassregeln eine Ueberhitzung der Dämpfe eintreten konnte. Genügende Sicherheit für die Reinheit der Substanz bieten indessen die, durch die Elementaranalyse gefundenen Werthe.

0,2240 gr. lieferten bei der Verbrennung 0,6587 gr. Kohlensäure und 0,2692 gr. Wasser. Die Procentzahlen, welche von der Formel

$$CH_3 - CO - CH < \begin{matrix} C_7 & H_{15} \\ C_7 & H_{15} \end{matrix}$$

verlangt werden, stimmen gut mit den aus obigen Werthen berechneten überein.

	Berechnet für $C_{17}H_{34}O$	Gefunden
C_{17}	80,32	80,19
H_{34}	13,38	13,33
O	6,30	——
	100,00	

Spaltung des Diheptylacetessigäthers in Essigsäure und Diheptylessigsäure.

Der Zerfall des Diheptylacetessigäthers durch Einwirkung concentrirter wässeriger Kalilösung geht sehr leicht und vollkommen von Statten; es entsteht hierbei fast kein Keton.

Diheptylacetessigäther wurde mit dem 3 bis 4fachen Ueberschuss möglichst concentrirter (80—83%) wässeriger Kalilösung versetzt und 3 Stunden über directem Feuer am Rückflusskühler gekocht. Unter reichlicher Alkoholbildung hatte sich die Reactionsmasse in eine alkoholische, oben auf schwimmende und eine wässerige, den Kaliüberschuss enthaltende Schicht getheilt. Nach dem Entfernen des gebildeten Alkohols durch eingeleitete Wasserdämpfe, wurde die geringe, in der Flüssigkeit noch vorhandene Ketonmenge durch Ausschütteln mit reinem Aether extrahirt und die Seifelösung (die beiden übereinanderstehenden Flüssigkeitsschichten, von welchen die obere vorzugsweise diheptylessigsaures Kali, die untere viel freies Alkali enthielt, mischten sich auch bei relativ grossem Zusatz von Wasser nicht) mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei schied sich ein gelb gefärbtes, rasch in der Flüssigkeit sich erhebendes Oel ab, das alsbald zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte.

Zum Zwecke der Reinigung wurde die rohe Säure, welche schon bei 24° wieder schmolz, bei gerade herrschender Winterkälte mehrere Male zwischen Fliesspapier stark ausgepresst. So behandelt, war die Säure weiss, paraffinhart und zeigte jetzt einen Schmelzpunkt von 26—27°. Sie destillirte unter einem Drucke, welcher zwischen 80—90 mm schwankte bei 240—250°. Die destillirte Säure hatte denselben Schmelzpunkt wie die bloss abgepresste Säure. Diese, zur Controlirung ihres Schmelzpunktes umzukrystallisiren, erwies sich als unthunlich, da sie sich aus jedwedem Lösungsmittel erst dann fest abschied, wenn letzteres schon nahezu verdunstet war; es ging alsdann die Erstarrung durch die ganze Masse hindurch vor sich. Nunmehr blieb noch die Abscheidung der Säure aus einem leicht rein zu erhaltenden Salze übrig. Hierzu eignet sich in ausgezeichneter Weise das Kupfersalz. Dasselbe lässt sich, wie später gezeigt werden wird, gut aus Alkohol umkrystallisiren und besitzt einen constanten Schmelzpunkt.

Dieses Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter gleichzeitigem Zusatz von absolut reinem Aether geschüttelt, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen und der Aether alsdann durch Verdunstung entfernt. Es blieb eine Säure zurück, die, zwischen Fliesspapier möglichst von Feuchtigkeit befreit und schliesslich in Pulverform im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, einen Schmelzpunkt zeigte, der genau mit dem bereits bekannten übereinstimmte.

Zur Elementaranalyse wurde die destillirte Säure verwendet. Beim Trocknen derselben bei 100° war eine Gewichtsabnahme zu beobachten, die selbst mehrere Tage hindurch constant blieb und in so gleichmässiger Weise

erfolgte, dass an einer langsamen Verflüchtigung der Säure selbst kaum zu zweifeln war.

0,2471 gr. der so getrockneten Säure ergaben im Platinschiffchen verbrannt 0,6759 Kohlensäure und 0,2713 Wasser.

Der hieraus berechnete Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff kommt dem für die Formel

$$\begin{matrix} C_7H_{15} \\ C_7H_{15} \end{matrix} > CH - CO.OH$$

berechneten ziemlich nahe.

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$	Gefunden
C	75,00	74,60
H	12,50	12,20
O	12,50	——
	100,00	

Die Diheptylessigsäure ist so gut wie unlöslich in Wasser, löst sich aber äusserst leicht in Alkohol, Aether, Benzol etc. und scheidet sich, beim Verdünnen ihrer Lösung in Alkohol mit Wasser, in Tröpfchen ab, die noch Alkohol enthalten und selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen sind. Sie röthet Lackmuspapier noch sehr deutlich und entwickelt, besonders beim Erwärmen, einen Geruch, der sehr an den der Nonylsäure erinnert.

Nachweis der Essigsäure:

Die von der Diheptylessigsäure durch Filtration getrennte saure, wässerige Lösung wurde unter stets erneuertem Wasserzusatz so lange destillirt, bis das Uebergehende blaues Lackmuspapier nur wenig mehr röthete. Das stark saure Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, zu starker Concentration verdampft, alsdann in

der Wärme mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und rasch filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate Nadeln aus, die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und über Schwefelsäure bei Abschluss des Lichtes getrocknet wurden. Der Silbergehalt zeigte gute Uebereinstimmung mit dem für Silberacetat verlangten.

0,2035 gr. des Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1311 gr. Metall.

Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
64,67	64,42

Die Salze der mit der Palmitinsäure isomeren Diheptylessigsäure sind mit Ausnahme des Kupfersalzes wenig charakteristisch.

Das Kalium- und Natriumsalz der Diheptylessigsäure sind Seifen, die sehr leicht löslich sind in Wasser und Weingeist und sich wie die entsprechenden Salze der Palmitin- oder Stearinsäure verhalten.

Die Salze der Erdalkalimetalle besitzen grosse Neigung in basische Verbindungen überzugehen und es gelingt desshalb nur äusserst schwierig oder gar nicht, dieselben in vollkommen reinem Zustande zu erhalten.

Diheptylessigsaures Baryum $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$ wurde erhalten durch Fällen einer mit wenigen Tropfen kohlensaurem Natrium klar gehaltenen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Ausziehen desselben mit schwach erwärmtem Alkohol.

Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum

über Schwefelsäure, begann dieselbe zuerst dicklich zu werden, worauf sich bald das Salz in weissen, verfilzten, haarfeinen Nadeln ausschied. Dieselben wurden abgesaugt, mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen und ergaben nach dem Trocknen im Vacuum bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1914 gr. verloren, bei 100° getrocknet, Nichts an Gewicht und lieferten 0,07045 gr. schwefelsaures Baryum.

II. Aus 0,2357 gr. wurden erhalten 0,0871 schwefelsaures Baryum. Daraus berechnet sich der Procentgehalt an Metall, gegen den von der Formel $(C_{16} H_{31} O_2)_2 Ba$ verlangten, um ein Weniges zu hoch.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	21,17	21,64	21,71

Der zu grosse Baryumgehalt ist wohl in der Eigenschaft dieser Salze überhaupt begründet bei der Digestion ihrer Lösungen mit kohlensauren Salzen, noch von diesen aufzunehmen. Erwärmt man in der That das frisch gefällte Baryumsalz der Diheptylessigsäure, dem noch eine grosse Menge kohlensaures Baryum beigemengt ist, mit Alkohol bis zum Sieden desselben und längere Zeit, so löst sich mit diheptylessigsaurem Baryum eine grosse Menge kohlensaures Baryum auf. Die entstehenden stark basischen Salze krystallisiren beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung nicht.

Durch Einleiten von Kohlensäure in eine solche basische Salzlösung das neutrale Salz zu gewinnen, gelingt desswegen nicht, weil der Moment, wo sämmtliches über-

schüssiges Baryum ausgefällt ist, durch Reagenzpapier nicht mehr zu erkennen ist; denn neutrale Reaction tritt immer erst dann ein, wenn der grösste Theil des, dem neutralen Salze angehörenden Metalles sich ebenfalls ausgeschieden hat.

Aus verdünntem Alkohol (3 Thl. Alkohol auf 1 Thl. Wasser) scheiden sich Baryumsalze der Diheptylessigsäure nur dann in krystallisirtem Zustande ab, wenn die Lösung durch Barytwasser so weit alkalisch gemacht wird, dass rothes Lakmuspapier gerade noch den Uebergang in die andere Färbung angibt.

Aus einer in dieser Weise hergestellten Lösung des Baryumsalzes schieden sich beim Abkühlen mit Eis weisse, äusserst dünne Flitter ab, die, wie sich durch die Analyse herausstellte, aus einem Gemenge von neutralem und basischem Salze bestanden.

Diheptylessigsaures Magnesium $(C_{16}H_{31}O_2)_2Mg$ in derselben Weise wie das Baryumsalz dargestellt, ist eine durchscheinende, pflasterartige Masse.

Diheptylessigsaures Kupfer $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$ entsteht durch Fällen einer Lösung von Kaliumdiheptylacetat mit schwefelsaurem Kupfer. Der blaugrüne amorphe Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, abgesaugt und mit heissem Alkohol digerirt. Die vom Ungelösten abfiltrirte alkoholische Lösung wurde nun vorsichtig soweit mit Wasser versetzt, bis eben eine Trübung zu bemerken war. Beim Erkalten schied sich das Kupfersalz als krystallinisch körniger Niederschlag ab, der bei mehrmaligem Umkrystallisiren immer den gleichen Schmelzpunkt von 227° zeigte.

Bei 100° getrocknet, erlitt das Salz keinen Gewichtsverlust. 0,2679 gr. gaben beim Glühen 0,0366 gr. Oxyd.

Hiernach stimmt der Metallgehalt sehr gut mit dem von der Theorie verlangten überein:

	Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_2)Cu$	Gefunden
Cu	11,05	10,91

Beim Umkrystallisiren dieses Salzes muss ebenfalls, wie es schon bei der Darstellung des heptylessigsauren Kupfers angegeben wurde, zu langes und starkes Erwärmen beim Lösen des Salzes vermieden werden, um der auch hier leicht stattfindenden Bildung basischer Salze vorzubeugen.